

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-210734

(P2002-210734A)

(43) 公開日 平成14年7月30日 (2002.7.30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
B 2 9 B 9/00		B 2 9 B 9/00	4 F 2 0 1
C 0 8 K 5/527		C 0 8 K 5/527	4 J 0 0 2
C 0 8 L 25/04		C 0 8 L 25/04	
51/04		51/04	
// B 2 9 K 25:00		B 2 9 K 25:00	
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-11344(P2001-11344)

(22) 出願日 平成13年1月19日 (2001.1.19)

(71) 出願人 000215888

帝人化成株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(72) 発明者 山中 克浩

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝人化成株式会社内

(72) 発明者 竹谷 豊

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝人化成株式会社内

(74) 代理人 100077263

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スチレン系樹脂ペレットの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 表面外観に優れた成形品を得ることができる難燃性スチレン系樹脂ペレットの製造方法を提供する。

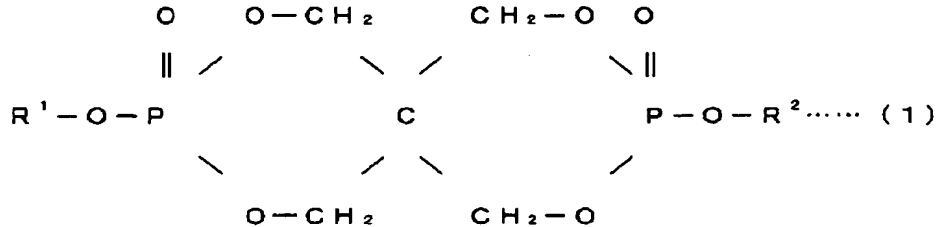
【解決手段】 (A) スチレン系樹脂 (A成分) 100重量部及び (B) 下記一般式 (1) で示される有機リン化合物 (B成分) 1~70重量部からなる樹脂組成物を、樹脂温度が220~270℃の範囲で熔融混練し、ペレット化することを特徴とするスチレン系樹脂ペレットの製造方法。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) スチレン系樹脂 (A成分) 100重量部及び (B) 下記一般式 (1) で示される有機リン化合物 (B成分) 1～70重量部からなる樹脂組成物 \*



(式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、同一又は異なっても良く、下記一般式 (2) で表される1価の芳香族基である。) ※

(R<sup>3</sup>)。

／

…… (2)

A r

(ここで、A rはフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピリジル基およびトリアジル基から選択されるいずれか一つの基を表し、nは0～5の整数である。R<sup>1</sup>はそれぞれが同一であっても異なってもよく、A r上の酸素原子を介してリンに結合している部分以外のどの部分に結合していてもよく、メチル、エチル、プロピル、ブチルもしくはそのA rへの結合基が、酸素、イオウまたは炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を介する炭素数5～14のアリール基を示す。)

【請求項2】 A成分のスチレン系樹脂は、耐衝撃性ポリスチレンである請求項1記載のスチレン系樹脂ベレットの製造方法。

【請求項3】 前記耐衝撃性ポリスチレンは、還元粘度0.2～1.5dl/gであり、且つゴム成分を1～15重量%含有する請求項2記載のスチレン系樹脂ベレットの製造方法。

【請求項4】 B成分の有機リン化合物は、前記一般式 (1) において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>がフェニル基である請求項1記載のスチレン系樹脂ベレットの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面外観に優れた成形品を得ることができる難燃性スチレン系樹脂ベレットの製造方法に関する。

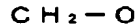
【0002】

【従来の技術】スチレン系樹脂は耐衝撃性に優れ、さらに成形性も優れていることから、オフィスオートメーション機器部品、家電製品部品、自動車部品など多岐の分野で使用されているが、スチレン系樹脂の易燃性のために、その用途は制限されている。

【0003】スチレン系樹脂の難燃化の方法としてはハロゲン系、リン系、無機系の難燃剤を添加することが知

\*を、樹脂温度が220～270℃の範囲で熔融混練し、ベレット化することを特徴とするスチレン系樹脂ベレットの製造方法。

【化1】



※【化2】

られており、それによりある程度難燃化が達成されている。しかしながら、製品の安全性を高める為にオフィスオートメーション機器や、家電製品の成形品には、アメリカの規格であるアンダーライターズラボラトリー (UL) 社のサブジェクト94にもとづく難燃試験の規制が年々厳しくなっており、より高度の難燃化が要求されている。

【0004】従来、スチレン系樹脂の難燃性を向上させる方法として、リン系の難燃剤が種々検討されている。その中で、特開2000-273269号公報および特開2000-265030号公報では、ペンタエリスリトールジホスフェート等のリン酸エステル系難燃剤を耐衝撃性ポリスチレンの如きスチレン系樹脂に添加する方法が提案されている。この難燃剤は良好な難燃性を付与すると共に、これまでのリン酸エステル系難燃剤では得ることのできなかった高い耐熱性を有しており、これらの難燃性樹脂組成物は工業的に非常に有効なものである。

【0005】これらの樹脂組成物は、通常温度 (200℃程度) でベレット化し、次いで成形し成形品を製造した場合に、表面外観が若干低下する傾向が希にみられることがあった。したがって、安定して外観の良好な成形品を得る方法が求められている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、表面外観に優れた成形品を得ることができる難燃性スチレン系樹脂ベレットの製造方法の提供を目的とするものである。

【0007】本発明者は、前記目的を達成するために、鋭意検討した結果、スチレン系樹脂および特定の有機環状リン化合物からなる樹脂組成物を、特定の樹脂温度で押出し、ベレット化することにより、このベレットを成形した際に、銀条痕の少ない外観の良好な成形品が得ら

20

30

40

50

れることを見出し、本発明に到達した。

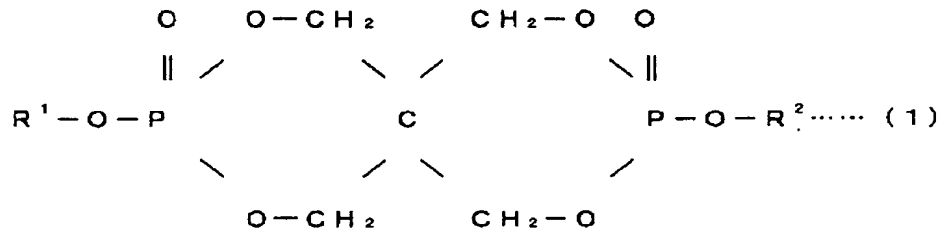
【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明によれば、(A) スチレン系樹脂 (A成分) 100重量部及び (B) 下記一般式 (1) で示される有機リン化合物 (B成分) 1~70重量部からなる樹脂組成物を、樹脂温度\*

\*が220~270℃の範囲で熔融混練し、ペレット化することを特徴とするスチレン系樹脂ペレットの製造方法が提供される。

【0009】

【化3】



【0010】(式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、同一又は異なっているも良く、下記一般式 (2) で表される1価の芳香族基である。)

※【0011】

【化4】

(R<sup>3</sup>)<sub>n</sub>

/

Ar

..... (2)

【0012】(ここで、Arはフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピリジル基およびトリアジル基から選択されるいずれか一つの基を表し、nは0~5の整数である。R<sup>3</sup>はそれぞれが同一であっても異なっているもよく、Ar上の酸素原子を介してリンに結合している部分以外のどの部分に結合していてもよく、メチル、エチル、プロピル、ブチルもしくはそのArへの結合基が、酸素、イオウまたは炭素数1~4の脂肪族炭化水素基を介する炭素数5~14のアリール基を示す。)

【0013】本発明において、A成分として使用されるスチレン系樹脂は、スチレン、α-メチルスチレン及びp-メチルスチレン等のスチレン誘導体の単独重合体又は共重合体、これらの単量体とアクリロニトリル、メチルメタクリレート等のビニルモノマーとの共重合体、ポリブタジエン等のジエン系ゴム、エチレン・プロピレン系ゴム、アクリル系ゴムなどにスチレン及び/又はスチレン誘導体、又はスチレン及び/又はスチレン誘導体と他のビニルモノマーをグラフト重合させたものである。かかるスチレン系樹脂としては、例えばポリスチレン、スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体 (SBS)、水添スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体 (水添SBS)、水添スチレン・イソブレン・スチレン共重合体 (SEPS)、耐衝撃性ポリスチレン (HIPS)、アクリロニトリル・スチレン共重合体 (AS樹脂)、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体 (ABS樹脂)、メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体 (MBS樹脂)、メチルメタクリレート・アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体 (MAB S樹脂)、アクリロニトリル・アクリルゴム・スチレン

共重合体 (AAS樹脂)、アクリロニトリル・エチレン・プロピレン系ゴム・スチレン共重合体 (AES樹脂) 等の樹脂、又はこれらの混合物が挙げられる。

【0014】これらのスチレン系樹脂のなかでも、耐衝撃性ポリスチレンが特に好ましく用いられる。耐衝撃性ポリスチレンは、通常“HIPS”と称される衝撃性の改良されたポリスチレン樹脂である。一般的には、HIPSはゴム変性されたポリスチレン樹脂を意味する。

【0015】かかるゴム変性ポリスチレン樹脂は主に芳香族ビニル系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなる重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体を必須成分とする単量体混合物を加えて公知の塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合または乳化重合することにより得られる。

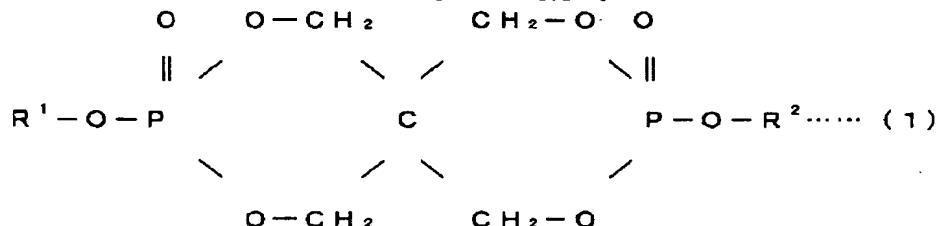
【0016】前記ゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ (スチレン-ブタジエン)、ポリ (アクリロニトリル-ブタジエン) 等のジエン系ゴムおよび上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソブレンゴム、クロロブレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム、およびエチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体 (EPDM) 等を挙げることができ、特にジエン系ゴムが好ましい。

【0017】上記ゴム状重合体の存在下に重合させるグラフト共重合可能な単量体混合物中の必須成分である芳香族ビニル単量体は、例えば、スチレン、α-メチルスチレン、パラメチルスチレン等であり、スチレンが最も好ましい。

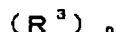
【0018】上記ゴム変性ポリスチレン樹脂中のゴム状重合体成分は、好ましくは1~15重量%、より好まし

くは2～14重量%であり、グラフト共重合可能な単体混合物成分は、好ましくは99～85重量%、より好ましくは98～86重量%である。この範囲内では得られる樹脂組成物の耐熱性、耐衝撃性および剛性のバランスが向上し、また、不飽和結合が少なく酸化され難くなり熱安定性に優れるため好ましい。

【0019】上記ゴム変性スチレン系樹脂の分子量の尺度である還元粘度 $\eta_{sp}/C$  (0.5g/dlのトルエン溶液を30℃で測定)は、好ましくは0.2～1.5dl/gであり、より好ましくは0.4～1.3dl/g\*10



【0022】(式中 $R^1$ 、 $R^2$ は、同一又は異なっているも良く、下記一般式(2)で表される1価の芳香族基である。)



【0024】(ここで、Arはフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピリジル基およびトリアジル基から選択されるいずれか一つの基を表し、nは0～5の整数である。 $R^3$ はそれぞれが同一であっても異なっているもよく、Ar上の酸素原子を介してリンに結合している部分以外のどの部分に結合しているもよく、メチル、エチル、プロピル、ブチルもしくはそのArへの結合基が、酸素、イオウまたは炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を介する炭素数5～14のアリール基を示す。)

【0025】上記一般式(1)において、 $R^1$ および $R^2$ は、同一または異なっているもよく、上記一般式(2)で表される1価の芳香族基であり、一般式(2)において、Arはフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピリジル基およびトリアジル基から選択されるいずれか一つの基、好ましくはフェニル基を表し、nは0～5、好ましくは0～4の整数であり、 $R^3$ はそれぞれが同一であっても異なっているもよく、Ar上の酸素原子を介してリンに結合している部分以外のどの部分に結合しているもよく、メチル、エチル、プロピル(異性体を含む)、ブチル(異性体を含む)もしくはそのArへの結合基が、酸素、イオウまたは炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を介する炭素数5～14、好ましくは炭素数6～14のアリール基である。

【0026】上記一般式(1)中、 $R^1$ および $R^2$ の好ましい具体例としては、フェニル基、クレジル基、キシリ

\*であり、さらに好ましくは0.6～1.1dl/gである。ゴム変性スチレン系樹脂の還元粘度 $\eta_{sp}/C$ に関する上記条件を満たすための手段としては、重合開始材料、重合温度、連鎖移動剤量の調整等を挙げることができる。還元粘度が高くなると耐熱性および耐衝撃性に優れる。

【0020】本発明において、B成分として使用する有機リン化合物は、下記一般式(1)で表される。

【0021】

【化5】

\*【0023】

【化6】

※20



ル基、トリメチルフェニル基、4-フェノキシフェニル基、クミル基、ナフチル基、4-ベンジルフェニル基等を挙げられ、特にフェニル基が好ましい。

【0027】かかる有機リン化合物は、基本的に隣接ジオール骨格にオキシ3塩化リンを反応させしめる後に、適宜フェノール性水酸基を反応させることによって得られる。かかる反応は、例えば、特開平9-183786号公報に開示されている手法、或いは、R. M. McConnell等、J. Org. Chem.、24巻、630～635ページ(1959)に記載されている手法が採用される。

【0028】具体的に、本発明で使用されるかかる有機リン化合物は、ペンタエリスリトールにオキシ3塩化リンを反応させた後、例えばフェノール、2,5-ジメチルフェノール、クレゾール等を反応させる事によって得られる。或いは、事前に、オキシ3塩化リンの塩素の一部をこれらのフェノール類で変成した後に、同じように反応させることも可能である。

【0029】前記スチレン系樹脂(A成分)100重量部に対して、前記有機リン化合物(B成分)の配合量は1～70重量部であり、より好ましくは2～50重量部、さらに好ましくは3～30重量部である。1重量部より少ないと得られる樹脂組成物は難燃性に劣り好ましくなく、70重量部より多く配合すると樹脂組成物の物性低下の原因となり、またコスト的に不利でもあり好ま

しくない。

【0030】本発明の樹脂組成物には、前記有機リン化合物（B成分）以外の他の成分として、赤りん、トリフェニルホスフェート、ビス（ノニルフェニル）フェニルホスフェート、ノニルフェニルジフェニルホスフェート、トリス（ノニルフェニル）ホスフェートおよび縮合リン酸エステルよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物が好ましく使用される。縮合リン酸エステルとしては、例えば、大八化学（株）製CR-733S、CR-741、旭電化工業（株）製FP-500などが市販されている。これらのリン化合物が本発明の樹脂組成物に配合される場合、その割合は、前記有機リン化合物（B成分）100重量部当り1～100重量部、好ましくは5～80重量部、特に好ましくは10～60重量部の範囲が適当である。

【0031】本発明の樹脂組成物には、さらにジクミル等のラジカル発生剤を配合することができる。上記ジクミルは、樹脂成分100重量部に対して0.01～3重量部、好ましくは0.02～2重量部、特に好ましくは0.03～1重量部配合される。ジクミルとしては、日本油脂（株）製ノフマーBC-90などが市販されている。

【0032】本発明の樹脂組成物には、種々の他のノンハロゲン系難燃剤及び難燃助剤、例えば金属水酸化物、シリコンオイルなどを添加しても良い。かかるシリコンオイルとしては、ポリジオルガノシロキサンを骨格とし、好ましくはポリジフェニルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリジメチルシロキサンあるいはそれらの任意の共重合体、混合物であり、なかでもポリジメチルシロキサンが好ましく用いられる。その粘度は好ましくは0.8～5000センチポイズ（25℃）、より好ましくは10～1000センチポイズ（25℃）、さらに好ましくは50～500センチポイズ（25℃）であり、かかる粘度の範囲のものは難燃性に優れ好ましい。かかるシリコンオイルの配合量は、上記樹脂成分100重量部に対して、0.5～10重量部の範囲が好ましい。

【0033】さらに、難燃助剤としてフッ素樹脂を配合することもできる。かかるフッ素樹脂には、例えば、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ビニルフルオライド、ビニリデンフルオライド、ヘキサフルオロプロピレン等のフッ素含有モノマーの単独または共重合体が挙げられる。これらのフッ素樹脂の中で、ポリテトラフルオロエチレンが好ましい。好ましいポリテトラフルオロエチレンはASTM規格によれば、タイプ3と呼ばれるものである。前記フッ素樹脂は樹脂成分100重量部に対して、0.01～3重量部、好ましくは0.1～2重量部の範囲が適当である。

【0034】本発明の樹脂組成物には、種々の添加剤、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐光安定剤などの

劣化防止剤、滑剤、帯電防止剤、離型剤、可塑剤、ガラス繊維、炭素繊維などの補強繊維、タルク、マイカ、ワラストナイトなどの充填剤、顔料などの着色剤などを添加しても良い。前記添加剤の使用量は、耐熱性、耐衝撃性、機械的強度などを損なわない範囲で、添加剤の種類に応じて適当に選択できる。

【0035】本発明においては、前記A成分、B成分および必要に応じてその他の成分（スチレン系樹脂組成物）を混合し、樹脂温度220～270℃の範囲で熔融混練してペレット化する方法が採用される。

【0036】前記スチレン系樹脂組成物は、好ましくはV型ブレンダー、スーパーミキサー、スーパーフローター、ヘンシェルミキサーなどの混合機を用いて混合され、次いで、種々の熔融混練機、例えばニーダー、単軸押出機、二軸押出機、特に好ましくは二軸押出機により樹脂組成物を熔融混練して、押し出し、ペレタイザー等により切断してペレット化される方法が望ましく採用される。

【0037】ペレット化の際の熔融樹脂温度は、220℃～270℃の範囲、好ましくは220℃～260℃の範囲、更に好ましくは225℃～250℃の範囲である。220℃より低い樹脂温度でペレット化した場合、このペレットを用いて成形品を成形した場合に、成形品に銀条痕（シルバー）が発生し易くなり、成形品の表面外観が劣り好ましくない。270℃より高い樹脂温度でペレット化した場合、樹脂が劣化し易くなり、このペレットを用いて成形品を成形した場合に、機械的特性の低下が起こり易く、また、成形品に銀条痕（シルバー）が発生することがあり好ましくない。

【0038】前記方法により得られたペレットは、公知の種々の成形方法、例えば射出成形、ブロー成形、中空成形、熔融押出成形、圧縮成形、回転成形等、好ましくは射出成形により、各種成形品を製造するために供される。これらの成形時の成形温度としては、180～250℃の範囲が好ましい。得られた成形品は、シルバーが観察されない割合が少なくとも80%以上が好ましく、90%以上がより好ましく、実質的にシルバーが観察されないことが特に好ましい。

【0039】本発明で得られる難燃性樹脂組成物の成形品は、オフィスオートメーション機器部品、家電製品部品、自動車部品として好適である。

【0040】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明の範囲がこれらの実施例に限定されるものではない。なお、評価は下記の方法で行った。

【0041】（1）還元粘度（ $\eta_{sp}/C$ ）

ゴム変性スチレン系樹脂1gにメチルエチルケトン18mlとメタノール2mlの混合溶媒を加え、25℃で2時間振とうし、5℃、4000rpmで30分間遠心分離する。上澄み液を取り出し、メタノールで樹脂分を析

出させた後、乾燥した。このようにして得られた樹脂0.1gをトルエンに溶解し、0.5g/dlの溶液とし、この溶液10mlを毛細管径約0.3mmであるオストワルド型粘度計に入れ、30℃でこの溶液の流下秒数 $t_1$ を測定した。一方、同じ粘度計でトルエンの流下秒数 $t_0$ を測定し、以下の数式により算出した。このときトルエンの流下秒数 $t_0$ は240秒程度になる。

$$\eta_{sp}/C = (t_1/t_0 - 1)/C \quad (C: \text{ポリマー濃度 g/dl})$$

【0042】(2) ゴム変性ポリスチレン系樹脂中のゴム状重合体成分量

核磁気共鳴測定装置(バリアン製、UNITY300)により水素原子の核磁気共鳴を測定し、スチレンユニットと、ブタジエンユニットのモル比よりゴム状重合体成分量を算出した。

【0043】(3) 成形品の表面外観

角板を連続5枚成形し、得られた成形片について、表面のシルバー発生を目視で判断を行った。判断基準については以下の通りとした。

◎: 5枚中シルバー発生枚数が0枚のもの

○: 5枚中シルバー発生枚数が1枚のもの

△: 5枚中シルバー発生枚数が2～3枚のもの

×: 5枚中シルバー発生枚数が4～5枚のもの

\*

\* 実施例、比較例で用いる各成分は以下のものを用いた。

(イ) ゴム変性スチレン系樹脂

①還元粘度 $\eta_{sp}/C = 0.83 \text{ dl/g}$ 、ゴム成分2.3重量%であるゴム変性スチレン系樹脂(以下HIPS-1と称する)

②還元粘度 $\eta_{sp}/C = 0.96 \text{ dl/g}$ 、ゴム成分7.9重量%であるゴム変性スチレン系樹脂(以下HIPS-2と称する)

(ロ) 有機リン化合物

①一般式(3)で $R^1$ 、 $R^2$ がともにフェニル基である環状リン酸エステル化合物(融点194℃、以下FR-1と称する)

【0044】[実施例1～5、比較例1～4]表1および表2記載の各成分を表記載の量(重量部で表示)でタンブラーにて配合し、15mmφ二軸押出機(テクノベル製、KZW15)を用い、表1および表2記載の樹脂温度にてペレット化し、得られたペレットを65℃の熱風乾燥機にて24時間乾燥を行った。このペレットを射出成形機(株)日本製鋼所、J75Si)にて外観評価用の角板を成形した。なお、成形機のシリンダー温度は200℃とし、金型温度は40℃とした。

【0045】

【表1】

	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
HIPS-1	重量部	100	100	100		
HIPS-2	重量部				100	100
有機リン化合物	種類	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1
	重量部	10	10	10	10	10
押出時の樹脂温度	℃	220	230	260	230	260
成形温度	℃	200	200	200	200	200
表面外観	シルバー発生量	○	◎	○	◎	○

【0046】

※ ※ 【表2】

	単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
HIPS-1	重量部	100	100		
HIPS-2	重量部			100	100
有機リン化合物	種類	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1
	重量部	10	10	10	10
押出時の樹脂温度	℃	180	200	180	200
成形温度	℃	200	200	200	200
表面外観	シルバー発生量	×	△	×	△

【0047】

【発明の効果】本発明は表面外観特性に優れた難燃性スチレン系樹脂組成物の成形品を提供するための樹脂ペレットの製造方法であり、本発明により得られた成形品は

オフィスオートメーション機器部品、家電製品部品、自動車部品等に好適に用いられ、工業的に極めて有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F201 AA13 AB05 AB19 AH17 AH33  
AR06 BA02 BC01 BC03 BC12  
BC37 BK02 BK13 BK26 BL08  
4J002 AC081 BC021 BC091 BN141  
BP011 EW046 FD136